

学校编码: 10384

分类号_____密级 _____

学号: X2012193015

UDC _____

厦门大学

专业硕士学位论文

高纯钨合金靶材制备工艺的研究

The Study of preparing of high purity tungsten alloy targets

白 锋

指导教师姓名: 刘兴军 教授

宋久鹏 高级工程师

专业名称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2015 年 4 月

论文答辩日期: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月

The Study of preparing of high purity tungsten alloy targets



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of
Master of Materials Engineering

By
Feng Bai

This work was carried out under the supervision of
Prof. Xingjun Liu
Senior Engineering. Jiupeng Song

At
Department of Chemistry, Xiamen University
May, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

高纯钨合金靶材作为物理气相沉积(PVD)镀膜耗材应用在半导体行业中,制作成的钨合金薄膜起到电阻层、栅极和扩散阻挡金属层的作用。随着工业技术和科学技术的发展,半导体行业对靶材的纯度和微观组织要求越来越高。本研究阐述了一种高效率、低成本的方法,可制备出高密度、细晶粒、微观组织均匀的高纯($\geq 99.995\%$)钨钛(W-10Ti)合金靶材和高纯($\geq 99.99\%$)钨硅(W-30Si)合金靶材。主要研究进展如下:

(1) 通过对行业内钨合金靶材理化指标的研究,逆向推导出适合于制备高纯钨合金靶材的原材料标准。

(2) 通过对比分析真空烧结法制备的靶材与真空热压法制备的靶材样品结果,确定了一种以真空热压法为核心技术,用于生产高密度、高纯度、细晶粒、微观组织均匀的钨合金靶材的制备工艺。

(3) 通过研究行业内钨合金靶材产品的详细标准,确定了一种高效、经济的钨合金靶材的加工工艺。

关键词: 高纯钨粉; 真空热压; 钨合金靶材; 机加工

Abstract:

High-purity tungsten alloy target was used in the semiconductor industry as a physical vapor deposition (PVD) coating supplies. The made tungsten alloy thin film play the role of resistance layer, gate and diffusion barrier metal layer. With the development of industrial technology and science and technology, the semiconductor industry increased its demand on the target purity and microstructure. This study described a high-efficiency, low-cost method, which can be used to prepare a high-density, fine-grained, uniform microstructure of high purity ($\geq 99.995\%$) titanium tungsten (W-10Ti) alloy target and high purity ($\geq 99.99\%$) silicon tungsten (W-30Si) alloy target. The main research progress were as follows:

(1) Through the study of the physical and chemical indicators in the tungsten alloy target industry, we reversely deduced the suitable material standards for the preparation of high purity tungsten alloy target .

(2) By comparing the target sample results respectively prepared by vacuum sintering and vacuum hot pressing, we determined a kind of vacuum hot pressing as the core technology for the production of high-density, high purity, fine-grained and uniform microstructure of tungsten alloy target.

(3) Through studying detailed standard of tungsten alloy target in the industry, we determined an efficient, economical and environmentally friendly processing technology for tungsten alloy target.

Keywords: high-purity tungsten powder; vacuum hot pressing; tungsten alloy target; machining

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 高纯钨合金靶材	2
1.2.1 高纯钨合金靶材的应用.....	2
1.2.2 高纯钨合金靶材的技术要求.....	11
1.3 本工作的研究意义和内容	13
参考文献	14
第二章 实验材料、技术与表征	15
2.1 实验材料	15
2.1.1 钨粉的选择.....	15
2.1.2 钛粉的选择.....	17
2.1.3 硅粉的选择.....	19
2.2 样品理化分析	20
2.2.1 样品理化要求.....	20
2.2.2 理化检测设备.....	21
2.3 工艺流程介绍	22
2.4 小结	25
参考文献	26
第三章 高纯钨合金靶坯的制备	27
3.1 引言	27
3.2 设备选型	27
3.2.1 V 型混料机.....	27
3.2.2 真空热压炉.....	28
3.3 工艺设计	29
3.4 靶坯制备	31

3.4.1 传统真空烧结法制备靶坯.....	31
3.4.2 真空热压法制备靶材.....	35
3.5 小结	43
参考文献	44
第四章 异形钨合金靶材的制备	45
4.1 引言	45
4.2 异形钨合金靶材的介绍	45
4.3 异形钨合金靶材的制备	46
4.4 异形钨合金靶材理化分析	50
4.5 小结	51
参考文献	52
第五章 钨合金靶材加工技术的研究	53
5.1 引言	53
5.2 加工流程确定	53
5.3 加工设备选型	54
5.3.1 线切割设备选型.....	54
5.3.2 平面磨床设备选型.....	55
5.4 加工工艺的研究	56
5.4.1 电流对靶材表面质量的影响.....	56
5.4.2 砂轮对靶材表面质量的影响.....	58
5.5 加工工艺的制定	60
5.6 小结	62
参考文献	63
第六章 结论与展望	64
6.1 结论	64
6.2 展望	65
致谢.....	67
攻读硕士学位期间科研成果	68

CONTENTS

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 High pure tungsten target	2
1.2.1 Application of high pure tungsten target.....	2
1.2.2 The technical requirements of high purity tungsten alloy targets	11
1.3 The meaning and content of this study	13
Reference	14
Chapter 2 Experimental materials, technology and	
characterization.....	15
2.1 Experimental Materials.....	15
2.1.1 tungsten powder	15
2.1.2 Titanium powder	17
2.1.3 Silicon powder	19
2.2 Physical and chemical analysis	20
2.2.1 Physical and chemical requirements	20
2.2.2 Physical and chemical analysis equipment	21
2.3 Process introduction	22
2.4 Conclusions.....	22
Reference	26
Chapter 3 Preparation of high purity tungsten alloy target blank.	27
3.1 Introduction.....	27
3.2 Equipment selection.....	27

3.2.1 V-type mixer.....	27
3.2.2 Vacuum hot pressing furnace	28
3.3 Process design.....	29
3.4 Preparation of target blank.....	31
3.4.1 Vacuum sintering.....	32
3.4.2 Vacuum hot pressing	35
3.5 Conclusions.....	43
Reference	44
Chapter 4 Preparation of shaped tungsten alloy target.....	46
4.1 Introduction.....	46
4.2 Introduction shaped tungsten alloy targets	46
4.3 Preparation.....	47
4.4 Physical and chemical analysis	50
4.5 Conclusions.....	52
Reference	53
Chapter 5 Study of tungsten alloy target machining.....	54
5.1 Introduction.....	54
5.2 Processing procedures	54
5.3 Machining equipment.....	55
5.3.1 Line cutting equipment	55
5.3.2 Surface Grinder	56
5.4 The processing technology of research.....	56
5.4.1 The effects of current on the target surface.....	56
5.4.2 The effects of grinding wheel on the target surface	58
5.5 Process- Setting	60
5.6 Conclusions.....	62
Reference	63
Chapter 6 Conclusion and Outlook.....	64

6.1 Conclusion	64
6.2 Outlook	65
Acknowledgements	67
Publications	68

厦门大学博硕

第一章 绪 论

1.1 引言

钨具有高熔点、高强度和低的热膨胀系数等性能,已被广泛地应用于特种钢、碳化钨基硬质合金、热强和耐磨合金、触头材料和重合金等领域^[1-3]。钨合金具有稳定的物理化学性能,高导电性,高抗电迁移性和优异的台阶覆盖性能,其逸出功接近于硅的频带隙,这些性能使钨合金成为电子技术领域必不可少的材料。在半导体技术中,特别是大规模集成电路(LSI)、光伏(PV)、触摸屏(TFT)等领域均有广阔的应用,而包含有此类部件的产品几乎存在于我们身边所有的电子产品中,如电脑内存(DRAM)、U盘及MP3用闪存(NAND FLASH)、太阳能电池、变频空调等。

我国拥有丰富的钨矿产资源。在钨合金深加工领域,经过四十多年的努力,逐渐形成了一个较为完整的工业体系,并成为了钨合金材料的加工大国。但是与世界先进水平相比,特别是美国、日本、德国、奥地利等西方国家,还存在着相当大的差距和不少问题。2010年以来,尽管我国的一些钨深加工产品生产企业无论是在数量还是在规模上,都取得了长足的发展,但总体仍落后于国外先进水平,并没有从根本上改变我国高纯钨合金靶材加工业技术装备落后的状况,产品以普通低端产品为主。一方面国内大量需求的高品质、大型钨合金溅射靶材仍需花高价进口;另一方面由于世界经济正处于后金融危机时代,国外各知名半导体、平板显示企业为了降低成本,纷纷在大陆建厂,所以钨及钨合金靶材的本土化采购势在必行,给国内带来了前所未有的商机。

2013年全球半导体市场约为3144亿美元,2013~2015年的全球半导体市场年均增长率将达到6.1%。预计2015年全球靶材市场的规模为50亿美元,国内靶材市场规模在1.5亿美元左右。而国内市场的靶材其中超过80%都依赖进口。国内企业生产的靶材大多用在玻璃真空镀膜等中低端应用领域。半导体、触摸屏及部分太阳能领域的高端磁控溅射靶材目前均依靠国外生产商供应。国内靶材存在的主要问题是:纯度较低、微观组织不均匀,批次稳定性不高,无法满足半导体的要求。只要一块靶材出现问题,则会导致上千片晶圆的损失。其中靶材是磁

控溅射过程中的基本耗材也是磁控溅射过程的关键材料,针对溅射靶材这一具有高附加值的功能材料,在市场巨大需求的拉动下全球各靶材厂商正在不断探索和完善靶材制备技术,研发新的高品质溅射靶材势在必行^[4]。

1.2 高纯钨合金靶材

1.2.1 高纯钨合金靶材的应用

为了说明高纯钨合金在半导体电路中的应用,首先需要对半导体电路作简要介绍。半导体电路可分为 MOS 型(金属氧化物半导体)和双极型。MOS 型半导体电路的静态功耗低,具有高速度高密度的潜力,而双极型半导体电路速度中等,驱动能力强,模拟精度高。MOS 型半导体电路常用于大规模集成电路,如电脑内存、闪存等。而双极型半导体的典型代表是 IGBT(绝缘栅双极型晶体管),广泛应用于高铁、电动汽车、太阳能、节能变频等工业领域。

晶体管的基本结构包括源极(Source)和漏极(Drain)之间是沟道(Channel),当没有对栅极(Gate)施加电压的时候,沟道中不会聚集有效的电荷,源极(S)和漏极(D)之间不会有有效电流产生,晶体管处于关闭状态,可以把这种关闭的状态解释为“0”。当对栅极(G)施加电压时,沟道中会聚集有效的电荷,形成一条从源极(S)到漏极(D)导通的通道,晶体管处于开启状态,可以把这种状态解释为“1”。这样二进制的两个状态就由晶体管的开启和关闭状态表示出来了。

在硅片上形成半导体电路的制造过程基本可分为两个大的步骤,即离子注入和金属化。离子注入即形成不同类型的掺杂,制造有源区;金属化是芯片制造过程中在绝缘介质薄膜上淀积金属薄膜,通过光刻形成互连金属线和集成电路的孔填充塞的过程。金属线被夹在两个绝缘介质层中间形成电整体。高性能的微处理器用金属线在一个芯片上连接几千万个器件,随着互连复杂性的相应增加,一个芯片中的器件数量还在以惊人的速度增加。如Intel生产的Core i7处理器,内部晶体管数量已达到11.7亿个。

半导体电路金属化中所使用到的金属必须具有以下性能^[5]:

- (1) 具有高的导电率,能够传导高电流密度;
- (2) 能够粘附下层衬底,容易与外电路实现电连接;
- (3) 易于沉积,一定温度处理后具有均匀的结构和组分;

- (4) 可提供高分辨率的光刻图型；
- (5) 可靠性好能经受温度循环变化；
- (6) 具有很好的抗腐蚀性；
- (7) 很好的抗机械应力特性，以便减少硅片的扭曲和材料的失效。

基于以上要求，在硅基半导体中常用到的金属详见表 1.1。

表1.1 硅基半导体中常用到的金属
Table 1.1 Commonly used in Si based semiconductor metal

材料	熔点	电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Al	660	2.65
Cu	1083	1.678
Ti	1670	60
Ta	2996	13-16
W	3420	8

按照不同金属及其合金或化合物在半导体中的不同功能，可将以上金属作如下分类：

(1) 铝、铝铜合金、铜：用作互连金属。随着技术的发展，目前铜互连已逐步取代了铝互连；

(2) 纯钨：用作金属层间的通孔（Via）和垂直接触的接触孔（Contact）的填充物，即钨塞（W Plug）；

(3) 钨合金、钛及其合金、钽及其合金：用作扩散阻挡层，阻止Al或Cu在Si中的扩散，同时对与其接触的材料有粘附作用^[6]；

(4) 硅化物：用作欧姆接触，在金属和Si之间形成具有很低电阻的接触。

图1.1是半导体电路中钨塞的显微图像，图1.2显示了扩散阻挡层、钨塞、欧姆接触层的相互关系，图1.3显示了多层互连半导体电路中的材料使用情况。

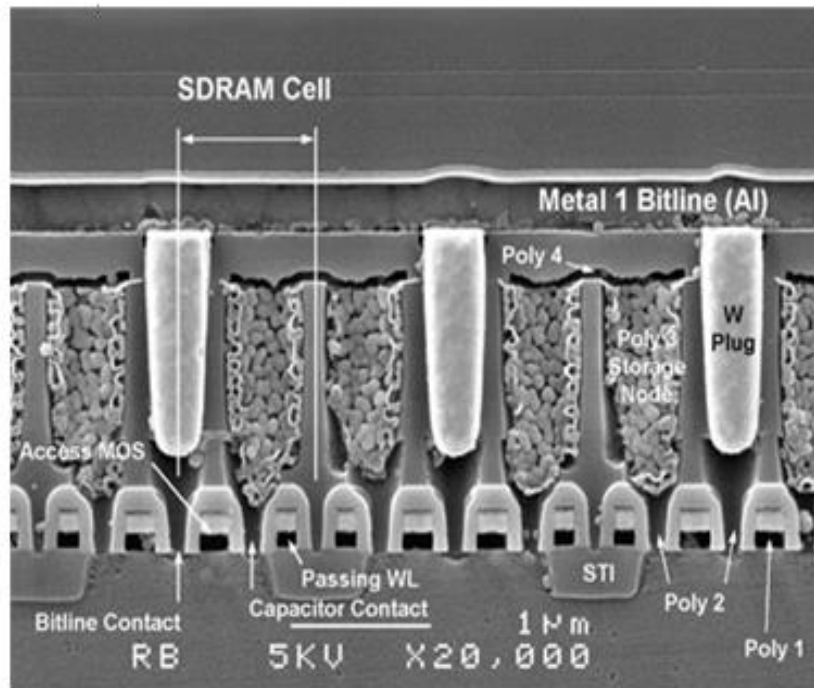


图1.1 半导体电路显微图像

Figure 1.1 Semiconductor circuit microscopic images

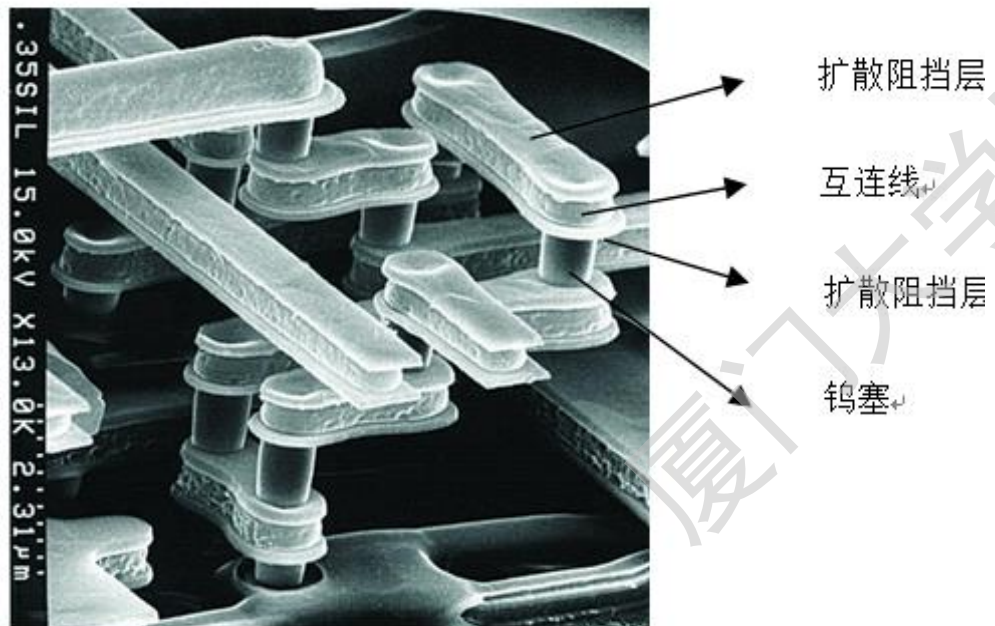


图1.2 扩散阻挡层、钨塞、欧姆接触层

Figure 1.2 Diffusion barrier, tungsten plugs, ohmic contact layer

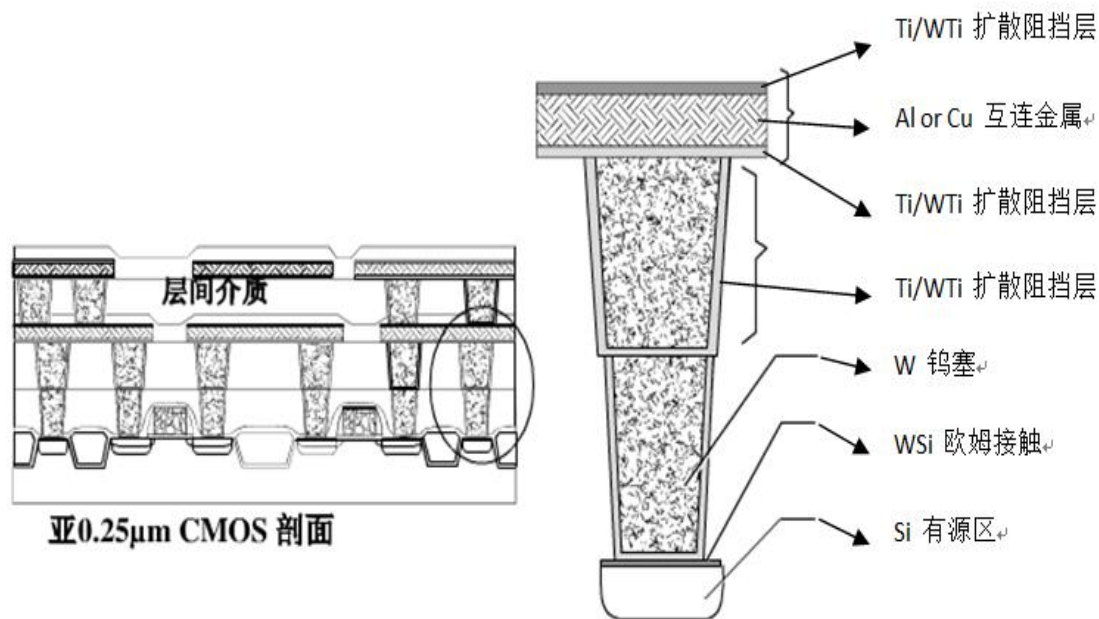


图 1.3 多层互连半导体电路中的材料使用情况

Figure 1.3 Materials used in multilayer interconnect semiconductor circuit

半导体芯片只有在经过封装后才可以被安装到各种电路中充当不同的角色，如图1.4所示。半导体芯片封装时，在进行芯片切割、贴装后，要将芯片焊区与电子封装外壳的I/O引线或基板上的金属布线焊区相连接，以实现芯片与封装结构的连接。芯片互连的工艺和打线键合(WB)、载带自动键合(TAB)、倒装芯片键合(FCB, C4)三种^[7]，如图1.5所示。



图1.4 半导体芯片的封装

Figure 1.4 The package of semiconductor chip

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕